

012809522

WPI Acc No: 1999-615752/ 199953

Anti-bacterial, pressure sensitive adhesive for medical use - comprising
a copolymer and an acid base of specified formulae

Patent Assignee: SANYO CHEM IND LTD (SANN)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11269448	A	19991005	JP 98362097	A	19981221	199953 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97365912 A 19971222

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 11269448	A	13	C09J-133/02
-------------	---	----	-------------

Abstract (Basic): JP 11269448 A

A new anti-bacterial, pressure sensitive adhesive for medical use
comprises an alkyl(metha)acrylate copolymer (A) which has at least one
quaternary ammonium-organic acid base of formula (1) or (2) on its side
chains.

R1 = 1-18C aliphatic hydrocarbon gp.; R2 = 8-30C aliphatic
hydrocarbon gp.; R3 = 1-18C aliphatic or aromatic hydrocarbon gp.; R4 =
1-8C aliphatic or aromatic hydrocarbon gp.; R5 = 12-30C aliphatic
hydrocarbon gp.; X = the anion of carboxylic acid, sulphonlic acid,
sulphamic acid, or phosphate or phosphite. An adhesive tape or sheet
(for medical use) is also claimed, which comprises a layer of the new
pressure sensitive adhesive.

USE - For adhesive tape or sheets for medical use such as bandages.
The new adhesive is also used for protective films for glass or
plastics windows, carrier tapes for electronics components, or masking
tapes for painting.

ADVANTAGE - The new adhesive provides an anti-bacterial effect in a
stable fashion over a long time. It is resistant to moisture or water.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269448

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.⁶
C 09 J 133/02
A 01 N 33/12
A 61 L 2/16
15/58
C 09 J 7/02

識別記号

F I
C 09 J 133/02
A 01 N 33/12
A 61 L 2/16
C 09 J 7/02
133/06

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-362097

(22)出願日 平成10年(1998)12月21日

(31)優先権主張番号 特願平9-365912

(32)優先日 平9(1997)12月22日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 平井 和之

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72)発明者 篠田 克巳

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72)発明者 柴田 陽司

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性を有する感圧接着剤

(57)【要約】

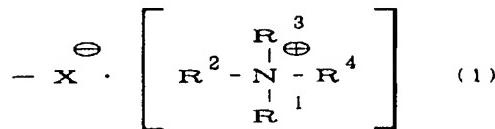
【課題】 従来技術に比べ、粘着特性、耐湿性、耐水性等が良好で、優れた抗菌持続性を有するアクリル系感圧接着剤を提供する。

【解決手段】 特定構造の第4級アンモニウム・有機酸塩基を分子側鎖に1個以上有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体からなり、抗菌性を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

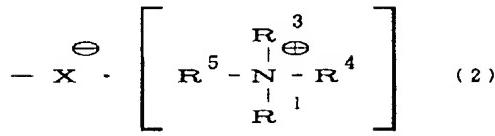
【化1】



式中、 R^1 は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数8～30の脂肪族炭化水素基、 R^3 は炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基、 R^4 は炭素数1～8の脂肪族または芳香族炭化水素基を表し、 X はカルボン酸基、スルホン酸基、スルファミン酸基および(ア)リン酸エステル基から選ばれる酸のアニオンを表す。1で示される第4級アンモニウム・有機酸塩基を分子側鎖に1個以上有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体(A)からなり、抗菌性を有することを特徴とする感圧接着剤。

【請求項2】 下記一般式(2)

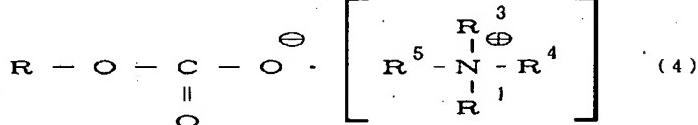
【化2】



式中、 R^1 は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、 R^5 は炭素数12～30の脂肪族炭化水素基、 R^3 は炭素数



式中、 R^1 は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、 R^2 は炭素数8～30の脂肪族炭化水素基、 R^3 は炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基、 R^4 及び R はそれぞれ独立に炭素数1～8の脂肪族または芳香族炭化水素基を表す。1で示される第4級アンモニウム・炭酸エステル塩(A2)を反応させて得られるアルキル(メタ)アクリレート系共重合体である請求項1～5のいずれかに記載の感圧接着剤。



式中、 R^1 は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、 R^5 は炭素数12～30の脂肪族炭化水素基、 R^3 は炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基、 R^4 及び R はそれぞれ独立には炭素数1～8の脂肪族または芳香族炭化水素基を表す。1で示される第4級アンモニウム・炭酸エステル塩(A2)を反応させて得られるアルキル(メタ)アクリレート系共重合体である請求項1～5のいずれかに記載の感圧接着剤。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の感圧接

1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基、 R^4 は炭素数1～8の脂肪族または芳香族炭化水素基を表し、 X はカルボン酸基、スルホン酸基、スルファミン酸基および(ア)リン酸エステル基から選ばれる酸のアニオンを表す。1で示される第4級アンモニウム・有機酸塩基を分子側鎖に1個以上有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体(A)からなり、抗菌性を有することを特徴とする感圧接着剤。

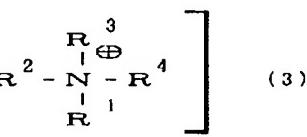
【請求項3】 R^1 の炭素数が8～18である請求項1または2に記載の感圧接着剤。

【請求項4】 (A)中の該一般式(1)または一般式(2)で示される第4級アンモニウム・有機酸塩基の含有量が、(A)の重量に基づいて0.01～30重量%である請求項1～3のいずれかに記載の感圧接着剤。

【請求項5】 (A)が、炭素数2～14のアルキル(メタ)アクリレート(a1)、一般式(1)または一般式(2)で示される第4級アンモニウム・有機酸塩基を有する重合性单体量(a2)および必要により他の重合性单体量(a3)から構成され、(a1)が該(A)の重量%に基づいて30重量%以上であり、(a3)が40重量%以下である請求項1～4のいずれかに記載の感圧接着剤。

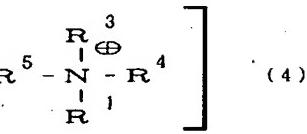
【請求項6】 (A)が、分子側鎖に有機酸基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体(A1)に、下記一般式(3)

【化3】



水素基を表す。1または下記一般式(4)

【化4】



着剤の層を有する粘着テープまたはシート。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載の感圧接着剤の層が、柔軟性のあるシート材料の少なくとも片面に設けられた医療用粘着テープまたはシート。

【請求項9】 柔軟性のあるシート材料が、ポリエチレンフィルムまたはポリウレタンフィルムである請求項8記載の医療用粘着テープまたはシート。

【請求項10】 外科用ドレッシングシート、防塵用粘着マット、サージカルテープまたは救急絆創膏である請

求項7～9のいずれかに記載の粘着テープまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、それ自体が殺菌または抗菌作用を有し、微生物が繁殖するために生じる汚染、二次感作やかぶれをおこすことのない感圧接着剤（粘着剤）ならびに該感圧接着剤（粘着剤）の層を有する粘着テープもしくはシートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、手術後の縫合部や傷の手当等に使用する医療用粘着テープもしくはシートにおいて微生物が繁殖するために生じる二次感作やかぶれ防止、また、病院の手術室の入り口などに防塵あるいは院内感染防止を目的として、抗菌性を有する粘着剤を用いた粘着テープもしくはシートが用いられている。従来、抗菌性を有するアクリル系粘着剤としては、（メタ）アクリロイルオキシアルキルアンモニウム・ハロゲン塩と（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとアクリル酸エステルからなる共重合体に可塑剤を配合してなるもの（例えば、特開昭62-68871号公報）、抗菌性ゼオライトを含有しているもの（例えば、特開平05-285209号公報）、N-ビニルピロリドンを含む共重合体に沃素化合物を複合化したもの（例えば、特開平02-022727号公報）などが知られている。

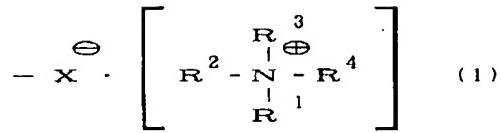
【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、（メタ）アクリロイルオキシアルキルアンモニウム・ハロゲン塩と（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとアクリル酸エステルからなる共重合体に可塑剤を配合してなるものは湿度の変化で接着力等の粘着特性が大きく変動し、高温度下または水が付着した場合に被着体に糊残りを生じて被着体表面を汚染するという欠点を有している。一方、抗菌性ゼオライトや沃素化合物を含有するものは抗菌性を有する成分がブリードアウトするため抗菌性が経時低下する上に、粘着剤が不透明もしくは着色しているため患部が観察できないという問題点がある。

【0004】本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、特定の官能基を分子側鎖に有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体からなる感圧接着剤が、グラム陽性菌、グラム陰性菌、真菌等の菌に対して優れた抗菌性を長期間持続し、しかも透明で患部が観察でき、かつ良好な粘着特性、耐湿性および耐水性を示すことを見いだし、本発明に到達した。すなわち本発明は、下記一般式（1）

【0005】

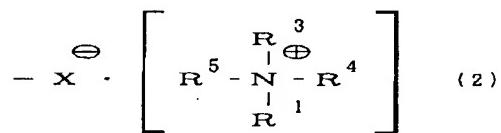
【化5】



【0006】式中、R¹は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、R²は炭素数8～30の脂肪族炭化水素基、R³は炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基、R⁴は炭素数1～8の脂肪族または芳香族炭化水素基を表し、Xはカルボン酸基、スルホン酸基、スルファン酸基および（ア）リン酸エチル基から選ばれる酸のアニオンを表す。上で示される第4級アンモニウム・有機酸塩基を分子側鎖に1個以上有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（A）からなり、抗菌性を有することを特徴とする医療材料用感圧接着剤；下記一般式（2）

【0007】

【化6】



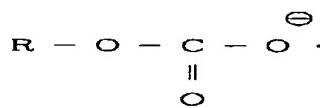
【0008】式中、R¹は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、R⁵は炭素数12～30の脂肪族炭化水素基、R³は炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基、R⁴は炭素数1～8の脂肪族または芳香族炭化水素基を表し、Xはカルボン酸基、スルホン酸基、スルファン酸基および（ア）リン酸エチル基から選ばれる酸のアニオンを表す。上で示される第4級アンモニウム・有機酸塩基を分子側鎖に1個以上有するアルキル（メタ）アクリレート系共重合体（A）からなり、抗菌性を有することを特徴とする感圧接着剤；並びに、該感圧接着剤を用いてなる粘着テープまたはシートである。

【0009】

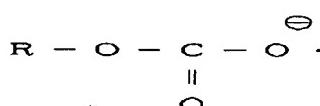
【発明の実施の形態】本発明における（A）は、上記一般式（1）で示される第4級アンモニウム・有機酸塩基を分子側鎖に少なくとも1個、好ましくは2～20個またはそれ以上含有する。上記一般式（1）において、R¹は炭素数が通常1～18、好ましくは1～14の脂肪族炭化水素基である。R²は炭素数が通常8～30、好ましくは12～26の脂肪族炭化水素基である。R³は炭素数が通常1～18、好ましくは1～14の脂肪族または芳香族炭化水素基、R⁴は通常炭素数1～8、好ましくは1～7の脂肪族または芳香族炭化水素基である。とくに好ましいのは、R¹およびR²の炭素数が8～14でR³およびR⁴の炭素数が1～7のもの、並びに、R¹、R²およびR⁴の炭素数が1～7でR²の炭素数が1～22のものである。R¹、R²、R³およびR⁴の炭素数が上記範囲外では抗菌性が不十分となる。

【0010】上記第4級アンモニウム・有機酸塩基を構成する第4級アンモニウム基の具体例としては、オクチルデシルジメチルアンモニウム基、ジオクチルジメチルアンモニウム基、ジデシルジメチルアンモニウム基、ジラウリルジメチルアンモニウム基、ラウリルトリメチルアンモニウム基、ミリストリメチルアンモニウム基、セチルトリメチルアンモニウム基、ステアリルトリメチルアンモニウム基、オレイルトリメチルアンモニウム基、2-エチルヘキシルトリメチルアンモニウム基、ジ(2-エチルヘキシル)ジメチルアンモニウム基、エチルセチルジメチルアンモニウム基、エチルステアリルジメチルアンモニウム基、エチルオレイルジメチルアンモニウム基、デシルベンジルジメチルアンモニウム基、ラウリルベンジルジメチルアンモニウム基、ミリストリメチルアンモニウム基、セチルベンジルジメチルアンモニウム基、オレイルベンジルジメチルアンモニウム基などが挙げられる。

【0011】これらのうち好ましいものは、ジラウリルジメチルアンモニウム基、ジデシルジメチルアンモニウム基、ラウリルトリメチルアンモニウム基、ミリストリメチルアンモニウム基、セチルトリメチルアンモニウム基、ラウリルベンジルジメチルアンモニウム基およびミリストリベンジルジメチルアンモニウム基であり、特に好ましいものは、ジラウリルジメチルアンモニウム



【0016】式中、R¹は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、R²は炭素数8～30の脂肪族炭化水素基、R³は炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に炭素数1～8の脂肪族



【0018】式中、R¹は炭素数1～18の脂肪族炭化水素基、R²は炭素数12～30の脂肪族炭化水素基、R³は炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立には炭素数1～8の脂肪族または芳香族炭化水素基を表す。上で示される第4級アンモニウム・炭酸エステル塩(A2)を反応させて得られる(a2)と、(a1)および必要により(a3)とを共重合する方法(以下、製造法①)がある。): ②予め共重合して得た(a1)、(a2-1)および必要により有機酸基を有しない(a3)からなり分子側鎖に有機酸基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体(A1)の有機酸基に、上記(A

基、ジデシルジメチルアンモニウム基、セチルトリメチルアンモニウム基およびラウリルベンジルジメチルアンモニウム基である。

【0012】本発明において、(A)中の前記一般式

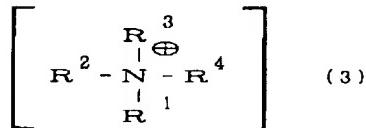
(1)で示される第4級アンモニウム・有機酸塩基の含有量は、(A)の重量に基づいて通常0.01～30重量%、好ましくは0.05～20重量%、特に好ましくは0.1～10重量%である。第4級アンモニウム・有機酸塩基の量が0.1重量%未満では抗菌性が不足し、30重量%を越えると粘着特性(特にタックおよび粘着力)が低下して感圧接着剤としての十分な機能を果たさなくなる。

【0013】本発明における(A)は、アルキル基の炭素数が2～14のアルキル(メタ)アクリレート(a1)、前記一般式(1)で示される第4級アンモニウム有機酸塩基を有する重合性单量体(a2)および必要によりその他の重合性单量体(a3)を構成単位としてなるアルキル(メタ)アクリレート系共重合体である。

【0014】該(A)を得る方法としては、例えば、①後述の有機酸基を有する重合性单量体(a2-1)の少なくとも1個の有機酸基に、下記一般式(3)または(4)

【0015】

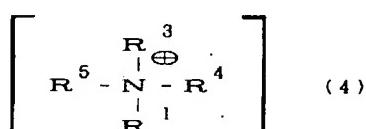
【化7】



または芳香族炭化水素基を表す。|

【0017】

【化8】



2)を反応させる方法(以下、製造法②)がある。): および③これらの方法の組合せが挙げられる。上記製造法のうちでは、製造プロセスが煩雑でなく工業的に有利である点で製造法②が好ましい。

【0019】上記一般式(3)で示される第4級アンモニウム・炭酸エステル塩(A2)は、第3級アミンと、アルキル基の炭素数が1～8の炭酸ジアルキルエステルまたは炭酸ジアリールエステルもしくは炭酸ジアラルキルエステルとを反応させることにより製造することができる。

【0020】上記第3級アミンとしては、オクチルデシルメチルアミン、ジオクチルメチルアミン、ジデシルメ

チルアミン、ジラウリルメチルアミン、ラウリルジメチルアミン、ミリスチルジメチルアミン、セチルジメチルアミン、ステアリルジメチルアミン、オレイルキルジメチルアミン、2-エチルヘキシルジメチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)メチルアミン、エチルセチルメチルアミン、エチルステアリルメチルアミン、オレイルエチルメチルアミン、デシルメチルベンジルアミン、ラウリルメチルベンジルアミン、ミリスチルメチルベンジルアミン、セチルメチルベンジルアミン、オレイルメチルベンジルアミンなどが挙げられる。

【0021】これらのうち好ましいものはジラウリルメチルアミン、ジデシルメチルアミン、ラウリルジメチルアミン、ミリスチルジメチルアミン、セチルジメチルアミン、ラウリルメチルベンジルアミンおよびミリスチルメチルベンジルアミンであり、特に好ましいものはジデシルメチルアミン、ジラウリルメチルアミン、ラウリルベンジルメチルアミンおよびセチルジメチルアミンである。

【0022】また、上記炭酸ジアルキルエステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジプロピルなどが挙げられ、炭酸ジアリールエステルもしくは炭酸ジアラルキルエステルとしては炭酸ジフェニル、炭酸ジベンジルなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは炭酸ジアルキルエステルであり、特に好ましいものは炭酸ジエチルおよび炭酸ジメチルである。

【0023】該(A2)の製造における第3級アミンと炭酸ジエステルとのモル比は、通常1:(0.3~1.0)、好ましくは1:(0.5~7)、特に好ましくは1:(1~5)である。反応に際して必要により反応溶媒メタノール、エタノールなどを使用してもよい。反応温度は通常30~150°C、好ましくは50~120°Cである。

【0024】該(A2)と前記(a2-2)または前記(A1)中の有機酸基との反応は、溶媒の存在下または非存在下で行われ、アニオン交換反応で副生する炭酸ガス、アルコール等および未反応の炭酸ジアルキルエステルを反応系から蒸留等の方法で適宜除くことにより達成される。

【0025】本発明における(A)を構成する単量体(a1)としては、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレートおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち特に好ましいものは、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびこれ

らの混合物である。

【0026】単量体(a2)を構成する有機酸基を有する重合性単量体(a2-1)としては、カルボン酸基を有する重合性単量体(例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸などの一塩基酸;マレイン酸、イタコン酸、スマル酸などの二塩基酸、これらの二塩基酸のモノアルキル(アルキル基の炭素数1~8)エステル:3-(メタ)アクリロイルプロピオン酸:2-ヒドロキシアルキル(アルキル基の炭素数2~3)(メタ)アクリレートの無水コハク酸開環付加体、アルキレン基の炭素数が2~4のポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートの無水コハク酸開環付加体、2-ヒドロキシアルキル(アルキル基の炭素数2~3)(メタ)アクリレートのカプロラクトン(重)付加(1~5モル)体に無水コハク酸を開環付加させた化合物など);(ア)リン酸エステル基を有する重合性単量体(例えば(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシ3-ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシ3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、アリルアルコールアシッドホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスファイトなど);スルホン酸基を有する重合性単量体(例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸、イセチアン酸(メタ)アクリレートなど);スルファミン酸基を有する重合性単量体(例えば、N-ヒドロキシエチル-N-1-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル|スルファミン酸、N,N-ビス1-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル|スルファミン酸、(メタ)アクリロイルイソシアネートとN,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸の1:1モル付加体など)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸、イセチアン酸(メタ)アクリレート、N-ヒドロキシエチル-N-1-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル|スルファミン酸および(メタ)アクリロイルイソシアネートとN,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸の付加体であり、特に好ましいものは(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびN-ヒドロキシエチル-N-1-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル|スルファミン酸である。

【0027】また、必要により用いられる単量体(a3)としては、反応性の官能基を有する重合性単量体

(a3-1) および反応性の官能基を有しない重合性单量体 (a3-2) が挙げられる。該 (a3-1) としては、例えば、上記 (a2-1) として例示した有機酸基を有する单量体；ヒドロキシル基を有する单量体 | 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、アルキレン基の炭素数が2～4のポリオキシアルキレングリコールのモノ (メタ) アクリレートなど | ; アミド基を有する单量体 | (メタ) アクリルアミドなど | ; アミノ基を有する单量体 | N,N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレートなど | ; メチロール基を有する单量体 | N-メチロール (メタ) アクリルアミド、そのアルキル (炭素数1～4) エーテル化物など | などが挙げられる。

【0028】また、上記 (a3-2) としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、アルキル基の炭素数が15～18のアルキル (メタ) アクリレート | セチル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレートなど | ; 脂環式アルコールの (メタ) アクリル酸エステル | シクロヘキシル (メタ) アクリレートなど | ; 芳香族アルコールの (メタ) アクリレート | ベンジル (メタ) アクリレートなど | ; 芳香族系单量体 | スチレン、ビニルトルエンなど | ; アリル化合物 | 酢酸アリルなど | ; ニトリル基を有する单量体 | (メタ) アクリロニトリル、 α -クロロ (メタ) アクリロニトリルなど | ; ハロゲン含有单量体 | 塩化ビニル、塩化ビニリデンなど | ; ビニルエステル系单量体 | 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、バーサテイク酸ビニルなど | ; ビニルエーテル系单量体 | ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなど | などが挙げられる。

【0029】これら (a3) として例示したもののうち、(a3-1) のうちでは、有機酸基を有する单量体、ヒドロキシル基を有する单量体およびアミド基を有する单量体が好ましく、特に好ましいものは (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびN-ヒドロキシエチル-N- | 2-(メタ) アクリロイルオキシエチル | スルファミン酸 (メタ) アクリル酸、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートおよび (メタ) アクリルアミドである。また、(a3-2) のうちでは、ビニルエステル系重合性单量体および芳香族系重合性单量体が好ましく、特に好ましいものは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよびスチレンである。上記 (a3) は、2種以上を併用することができる。

【0030】該 (A) を構成する (a1) の量は、(A) の重量に基づいて通常30重量%以上、好ましくは50～99.5重量%、さらに好ましくは65～99重量%である。また、該 (A) を構成する (a3) の量

は、(A) の重量に基づいて通常40重量%以下、好ましくは0.5～30重量%、さらに好ましくは1～20重量%である。(a1) および (a3) の量を上記範囲内とすることで、良好な抗菌性と粘着特性とを有する (A) を得ることができる。

【0031】本発明における、前述の製造法①による (A)、または前述の製造法②による (A1) は、公知の重合方法 (塊重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合など) により、公知の重合開始剤 (アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ジーセーブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの有機パーオキサイド系重合開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過炭酸ナトリウムなどの無機過酸価物系重合開始剤など)、公知の連鎖移動剤 (例えばデシルメルカプタン等のメルカプト基含有連鎖移動剤など) を使用して製造することができる。

【0032】本発明における第4級アンモニウム・有機酸塩基を有するアルキル (メタ) アクリレート系共重合体 (A) の分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法による重量平均分子量 (ポリスチレン換算) で通常10,000～1,000,000またはそれ以上、好ましくは50,000～1,000,000、特に好ましくは200,000～700,000である。

【0033】本発明の感圧接着剤には、凝集力をさらに向上させる目的で公知の架橋剤を含有させることができる。該架橋剤としては、メチロール基、アルコキシメチル基、(ブロック化) イソシアネート基、エポキシ基等の反応性官能基を分子内に2個以上有し、かつ分子量が通常1,000以下の化合物が用いられ、具体例としては、例えばメラミン誘導体 | 例えばヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミンなど | ; ポリイソシアネート化合物 | 例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネートおよびこれらの多量体 (ピウレット体、イソシアヌレート体など) 、ジイソシアネートとトリメチロールプロパンなどの多価アルコール系化合物とのアダクト体など | ; ブロック化ポリイソシアネート化合物 | 例えばジイソシアネート、これらの多量体またはアダクト体の、ケトオキシム、フェノール、ラクタムなどによるブロック化合物 | ; ポリエポキシ化合物 | 例えばビスフェノールA・エピクロロヒドリン縮合体型のエポキシ化合物、ポリオキシアルキレンポリオールのポリグリジルエーテル、グリセリンジーまたはトリグリジルエーテル、テトラグリシジルキシリレンジアミンなど |などを挙げることができる。架橋剤を併用する場合の使用量は (A) の重量に対して通常10重量%以

下、好ましくは0.5～5重量%である。

【0034】本発明の感圧接着剤には、本発明の目的とする抗菌性および粘着特性を損なわない範囲で、必要により公知の各種添加剤を含有させることができる。該添加剂としては、例えば粘着性付与樹脂|ロジン、ロジン誘導体もしくはその水素添化体、ポリテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレン樹脂、スチレン系樹脂、クマロン・インデン樹脂、C5系石油樹脂、C9系石油樹脂、脂環族系水添石油樹脂など|、可塑剂|フタル酸系エステルに代表されるカルボン酸エステル、塩化バラフィンなど|、着色剤|酸化チタン、炭酸カルシウムなど|、紫外線防止剤|ベンゾフェノン系紫外線防止剤など|、防カビ剤|亜酸化銅、フェノール系化合物など|、消泡剤|アルコール、シリコーン化合物など|などが挙げられる。これらの添加剤の使用量は、(A)の重量に対して通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0035】本発明の感圧接着剤は、通常の塗工装置を用いて基材に直接または転写方式で塗布することができる。また、感圧接着剤のみをシート状にして使用することもできる。基材に塗工して用いる場合の塗布量は用途によって異なるが、通常1～500g/m²である。使用しうる基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、軟質ポリ塩化ビニルなどの各種プラスチックのフィルム、樹脂板またはフォーム、紙、金属板または箔、不織布、木材などを挙げることができる。これらのうち医療用粘着テープまたはシートとして用いる場合は、柔軟性が求められることから、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、軟質ポリ塩化ビニルなどの各種プラスチックのフィルム、紙、金属箔、不織布が好ましい。特に、外科用ドレッシングシート用に使用する場合は、通気性や透水性が要求されることから、紙、不織布、各種プラスチックの多孔性フィルム(例えば多孔性ポリエチレン、多孔性ポリウレタン等)などが好ましい。これらのうち熱的に敏感なプラスチックフィルムや多孔性部材などを基材に用いる場合には、転写方式による塗工が好ましい。基材に塗工・乾燥後、必要により養生を行ない完全硬化させる(とくに架橋剤を用いた場合)ことにより、十分な粘着特性を發揮する。養生の条件は、室温では通常3～7日間、40～50℃では通常1～2日間である。

【0036】本発明の感圧接着剤を用いた粘着材料は粘着特性に優れ、かつ長期間安定した高い抗菌性を示すので、各種用途に好適に使用できる。特に長期間安定した抗菌性を必要とする用途、例えば外科用ドレッシングシート、防塵用粘着マット、サージカルテープ、救急絆創膏などに好適に使用することができる。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に

説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において、部は重量部、%は重量%を示す。

【0038】|第4級アンモニウム・炭酸エステル塩の製造|

製造例1

攪拌式オートクレーブに、ジデシルメチルアミン(1モル)、炭酸ジメチル(3モル)および溶媒としてメタノール(3モル)を仕込み、反応温度110℃にて12時間反応させた後、50℃、減圧下でメタノールおよび未反応の炭酸ジメチルを留去して、ジデシルジメチルアンモニウム・モノメチル炭酸塩(A2-1)を得た。

製造例2

攪拌式オートクレーブに、ジラウリルメチルアミン(1モル)、炭酸ジメチル(3モル)および溶媒としてメタノール(3モル)を仕込み、反応温度110℃にて12時間反応させた後、50℃、減圧下でメタノールおよび未反応の炭酸ジメチルを留去して、ジラウリルジメチルアンモニウム・モノメチル炭酸塩(A2-2)を得た。

【0039】製造例3

攪拌式オートクレーブに、セチルジメチルアミン(1モル)、炭酸ジメチル(3モル)および溶媒としてメタノール(3モル)を仕込み、反応温度110℃にて12時間反応させた後、50℃、減圧下でメタノールおよび未反応の炭酸ジメチルを留去して、セチルトリメチルアンモニウム・モノメチル炭酸塩(A2-3)を得た。

【0040】|第4級アンモニウム・カルボン酸塩基を有する重合性单量体の製造|

製造例4

攪拌式オートクレーブに、ジラウリルメチルアミン(1モル)、炭酸ジメチル(1モル)および溶媒としてメタノール(2モル)を仕込み、反応温度110℃にて12時間反応させ、ジラウリルジメチルアンモニウム・モノメチル炭酸塩(A2-2)のメタノール溶液を得た。このものにアクリル酸(1モル)を加えて反応させ、副生する炭酸ガスおよびメタノールを除くことによってジラウリルジメチルアンモニウム・アクリル酸塩(a4-1)を得た。

【0041】|第4級アンモニウム・有機酸塩基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の製造|

製造例5

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を付した4つ口コルベンに、酢酸エチル184部およびシクロヘキサン120部を仕込み、75℃に昇温した。次いでn-ブチルアクリレート238部、2-エチルヘキシルアクリレート78部、アクリル酸16部、酢酸ビニル48部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルのポリカプロラクトン付加体に無水コハク酸を開環付加したモノマー〔商品名「FM-1A」：ダイセル化学生業(株)製〕20部および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.5部からなる单量体混

合液を、コルベン内に窒素ガスを通じながら、滴下ロートで4時間かけて連続的に滴下してラジカル重合を行った。滴下終了後、AIBN 1部を酢酸エチル80部に溶解した溶液を滴下ロートを用いて、滴下終了後2時間目から4時間かけて連続的に追加した。さらに、沸点で重合を4時間継続した後、トルエン216部を加えて、分子側鎖にカルボン酸基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A1-1)を得た。該(A1-1)100部に、製造例1で得た(A2-1)6.5部を添加し、副生する炭酸ガスを除くことによって第4級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A-1)を得た。該(A-1)の粘度(B型粘度計:25°C、以下同様)は13.400mPa·s、固形分濃度は42.7%、GPC法による重量平均分子量(ポリスチレン換算、以下同様)は約48万であった。

単量体の組成:

n-ブチルアクリレート	190部
2-エチルヘキシルアクリレート	190部
アクリル酸	16部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	4部

該(A1-2)100部と製造例2で得た(A2-2)2.3部とを用いて、製造例5と同様の操作を行い、第4級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A-3)を得た。該(A-3)の粘度は7.700mPa·s、固形分濃度は42.1%、重量平均分子量は約52万であつた。

単量体の組成:

n-ブチルアクリレート	200部
2-エチルヘキシルアクリレート	136部
アクリル酸	12部
n-ブチルメタクリレート	48部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	4部

該(A1-3)100部と製造例3で得た(A2-3)2.3部とを用いて、製造例5と同様の操作を行い、第4級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A-4)を得た。該(A-4)の粘度は8.700mPa·s、固形分濃度は41.8%、重量平均分子量は約50万であつた。

単量体の組成:

n-ブチルアクリレート	100部
2-エチルヘキシルアクリレート	256部
アクリル酸	8部
イタコン酸	8部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	4部
n-ブチルメタクリレート	24部

該(A1-4)100部と製造例3で得た(A2-3)4.0部とを用いて、製造例5と同様の操作を行い、第4級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A-5)を得た。該(A-5)の粘度は9.400mPa·s、固形

下同様)は約48万であった。

【0042】製造例6

製造例5で得た(A1-1)100部に、製造例2で得た(A2-2)5.5部を添加し、副生する炭酸ガスを除くことによって第4級アンモニウム・カルボン酸塩基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A-2)を得た。該(A-2)の粘度(B型粘度計:25°C、以下同様)は9.800mPa·s、固形分濃度は42.9%、重量平均分子量は約48万であった。

【0043】製造例7

下記の単量体組成で製造例5と同様の操作を行い、分子側鎖にカルボン酸基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A1-2)を得た。

n-ブチルアクリレート	190部
2-エチルヘキシルアクリレート	190部
アクリル酸	16部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	4部

た。

【0044】製造例8

下記の単量体組成で製造例5と同様の操作を行い、分子側鎖にカルボン酸基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A1-3)を得た。

n-ブチルアクリレート	200部
2-エチルヘキシルアクリレート	136部
アクリル酸	12部
n-ブチルメタクリレート	48部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	4部

た。

【0045】製造例9

下記の単量体組成で製造例5と同様の操作を行い、分子側鎖にカルボン酸基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A1-4)を得た。

n-ブチルアクリレート	100部
2-エチルヘキシルアクリレート	256部
アクリル酸	8部
イタコン酸	8部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	4部
n-ブチルメタクリレート	24部

分濃度は42.5%、重量平均分子量は約45万であった。

【0046】製造例10

製造例5と同様の反応容器に、酢酸エチル88部およびシクロヘキサン88部を仕込み、75°Cに昇温した。次

いて製造例4で得た(a4-1)40部、n-ブチルアクリレート200部、2-エチルヘキシルアクリレート112部、アクリル酸8部、メチルメタクリレート20部、スチレン20部およびAINBNO.4部からなる単量体混合液を、コルベン内に窒素を通じながら、滴下ロートで4時間かけて連続的に滴下してラジカル重合を行った。滴下終了後、AINB1部を酢酸エチル88部に溶解した溶液を滴下ロートを用いて、滴下終了後2時間目から4時間かけて連続的に追加した。さらに、沸点で重合を4時間継続した後、希釈溶剤としてトルエン336部を加えて、第4級アンモニウム・カルボン酸塩基

単量体の組成：

n-ブチルアクリレート	170部
2-エチルヘキシルアクリレート	170部
2-メタアクリロイルオキシエチラシッドホスフェート	12部

|商品名|JPA-514|：城北化学(株)製|

n-ブチルメタクリレート

該(A1-6)100部と製造例2で得た(A2-2)0.9部とを用いて、製造例5と同様の操作を行い、第4級アンモニウム・リン酸エステル塩基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A-7)を得た。該(A-7)の粘度は2.600mPa·s、固形分濃度は41.0%、重量平均分子量は約21万であった。

単量体の組成：

n-ブチルアクリレート	164部
2-エチルヘキシルアクリレート	164部
2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸	12部

|商品名|TBAS-Q|：日東化学(株)製|

n-ブチルメタクリレート

該(A1-7)100部と製造例2で得た(A2-2)1.2部とを用いて、製造例5と同様の操作を行い、第4級アンモニウム・スルホン酸塩基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A-8)を得た。該(A-8)の粘度は5.900mPa·s、固形分濃度は41.4%、重量平均分子量は約38万であった。

【0049】製造例13

製造例と同様の反応容器に、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸185部とトルエン593部を仕込み、反応温度30°Cでメタアクリロイルイソシア

単量体の組成：

n-ブチルアクリレート	200部
2-エチルヘキシルアクリレート	132部
アクリル酸	8部
(a2-1)	20部

n-ブチルメタクリレート

該(A1-8)100部と製造例2で得た(A2-2)3.8部とを用いて、製造例5と同様の操作を行い、第4級アンモニウム・スルファミン酸塩基を有するアルキ

ル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A-9)を得た。該(A-9)の粘度は4.900mPa·s、固形分濃度は42.6%、重量平均分子量は約22万であ

【0047】製造例11

下記の単量体組成で、希釈溶剤として加えるトルエン216部を、酢酸エチル184部およびシクロヘキサン120部と共に、予め4つ口コルベンに仕込んで昇温した以外は、製造例5と同様の操作を行い、分子側鎖にリン酸エステル基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A1-6)を得た。

170部

170部

48部

【0048】製造例12

下記の単量体組成で、シクロヘキサン120部の代わりにメタノール120部を使用した以外は、製造例5と同様の操作を行い、分子側鎖にスルホン酸基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A1-7)を得た。

164部

164部

12部

48部

ネート|商品名|M.A.I|：日本ペイント(株)
製|22部を1時間かけて滴下した後に、さらに1時間反応させ、50°C、減圧下でトルエンを留去して、メタアクリロイルイソシアネートとN,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸の付加体(a2-1)を得た。下記の単量体組成で、シクロヘキサン120部の代わりにメタノール120部を使用し、希釈溶剤として加えるトルエン216部を、予め4つ口コルベンに仕込んで昇温した以外は、製造例5と同様の操作を行い、分子側鎖にスルファミン酸基を有するアルキル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A1-8)を得た。

200部

132部

8部

20部

40部

ル(メタ)アクリレート系共重合体の溶液(A-9)を得た。該(A-9)の粘度は4.900mPa·s、固形分濃度は42.6%、重量平均分子量は約22万であ

つた。

【0050】比較製造例1

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を付した4つ口コルベンに、2-(メタクリルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド80部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル55部、アクリル酸ブチル45部およびメチルアルコール85部を仕込み、60°Cに昇温した。昇温後、AIBN 1.2部をメタノール220部に溶解した触媒溶液を4分割して4時間毎に計4回(0, 4, 8, 12時間目)投入した。次いで、AIBN 1.8部をメタノール180部に溶解した触媒溶液を3分割して4時間毎に計3回(16, 20, 24時間目)反応系に投入した。さらに反応温度

单量体の組成：

n-ブチルアクリレート	160部
2-エチルヘキシルアクリレート	228部
アクリル酸	12部

該(Y-2)の粘度は2,700mPa·s、固体分濃度は40.2%、重量平均分子量は約40万であった。

【0052】実施例1

製造例5で作製した(A-1)100部に、架橋剤としてトリメチロールプロパンのTDI付加体(日本ボリュレタン工業(株)製、商品名：「コロネットL」)の50%トルエン溶液1部を添加し、均一に混合して配合液を作成した。この配合液をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥膜厚が25μmになるように塗工して100°C×2分の条件で乾燥し、さらに45°Cで3日間養生して塗工フィルムを作成した。この塗工フィルムを所定の幅に裁断して試験片とし、これを用いて下記の性能試験方法で、抗菌性、抗菌性持続性、粘着特性、耐湿性および耐水性を評価した。評価結果を表1、表2および表3に示す。

【0053】実施例2～9

製造例6～13で作成した(A-2)～(A-9)をそれぞれを用いて実施例1と同様の操作を行い、試験片を作成して各性能を評価した。これらの評価結果を表1、表2および表3に示す。

【0054】比較例1

比較製造例1で作成した(Y-1)をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥膜厚が25μmになるように塗工して100°C×2分の条件で乾燥し、さらに50°Cで48時間養生して塗工フィルムを作成した。この塗工フィルムを所定の幅に裁断して試験片とし、これを用いて下記の性能試験方法で、各性能を評価した。その評価結果を表1、表2および表3に示す。

【0055】比較例2

比較製造例2で作成した(Y-2)を用いて実施例1と同様の操作を行い、試験片を作成して各性能を評価した。評価結果を表1、表2および表3に示す。

【0056】(性能試験方法)

を70°Cに上げた後に、AIBN 3部をメタノール50部に溶解した触媒溶液を5分割して3時間毎に計5回(27, 30, 33, 36, 39時間目)投入した。さらに70°Cで重合を6時間継続した後、冷却して比較のアクリル系共重合体の溶液(S-1)を作成した。該(S-1)の粘度は30,000mPa·s、固体分濃度は25.0%、重量平均分子量は約46万であった。この(S-1)100部にジグリセリン30部を配合し、比較の感圧接着剤の溶液(Y-1)を得た。

【0051】比較製造例2

下記の単量体組成で製造例5と同様の操作を行い、比較の感圧接着剤の溶液(Y-2)を得た。

n-ブチルアクリレート	160部
2-エチルヘキシルアクリレート	228部
アクリル酸	12部

抗菌性試験：

<グラム陽性菌に対する抗菌性試験>塗工フィルムを50mm×50mmに裁断したものの表面に供試菌液0.12ml(大腸菌: 1.2×105CFU/ml)をのせ、直後に40mm×40mmのポリエチレンフィルムで被覆したものを25°Cで所定時間保管した後、ポリエチレンフィルムをはがしてSCDL P培地10ml中に浸し試験片を洗浄した。この洗浄液(培地)50μlをSCDL P寒天培地に播菌した後に、30°Cで1晩培養したもののコロニー数を測定した。ブランクとして供試菌を試験片表面に付着させた直後(0時間目)に洗浄回収したもののコロニー数を測定し、下記の式で抗菌率を算出した。抗菌率の大きいほど、抗菌性に優れていることを示す。

抗菌率(%) = |(0時間目のコロニー数) - (所定時間保管したときのコロニー数)| / 0時間目のコロニー数 × 100

<グラム陰性菌に対する抗菌性試験>黄色ブドウ状球菌の供試菌液(1.3×105CFU/ml)を用いて、グラム陽性菌での試験と同様の操作で抗菌性を測定した。

<真菌に対する抗菌性試験>青カビと黒コウジカビの胞子を混ぜた供試菌液(各1.0×105CFU/ml)を用いて、グラム陽性菌での試験と同様の操作で抗菌性を測定した。

【0057】抗菌性持続性試験：塗工フィルムを所定期間室温で保管した後、抗菌性試験を実施した。

【0058】粘着特性試験：

1) 保持力(凝集力)

ステンレス板(SUS304BA)に張り付け面積が25mm×25mmとなるように試験片を貼り付け、5kgローラーにて1往復圧着し、23°C×65%RHの条件で30分保管した後、23°Cの雰囲気で1kgの加重

をかけ、24時間後のずれ距離（単位：mm）を測定した。

2) 接着力

ステンレス板（SUS304BA）に張り付け面積が25mm×50mmとなるように試験片を貼り付け、5kgローラーにて1往復圧着し、23°C×65%RHの条件下で30分保管した後、180°剥離強度を測定した。

3) 被着体表面への汚染性

ステンレス板（SUS304BA）に50×100mmの面積の試験片を貼り付け、23°C×65%RHの条件下で1週間放置した後、試験片を剥がしステンレス板の表面の疊り、糊残り等の汚染の有無を下記の基準で目視判

定した。

◎：ステンレス板表面に疊りまたは糊残り無し

×：ステンレス板表面に疊りまたは糊残りが顕著にあり

【0059】耐湿性試験：保管条件を50°C×95%RH×1週間とした以外は、粘着特性試験と同様の方法で保持力、接着力および被着体表面への汚染性を測定した。

【0060】耐水性試験：保管条件を25°Cの水に48時間浸漬とした以外は、粘着特性試験と同様の方法で保持力、接着力および被着体表面への汚染性を測定した。

【0061】

【表1】

	抗菌性試験 [抗菌率：%]								
	グラム陽性菌 (大腸菌)			グラム陰性菌 (黄色ブドウ状球菌)			真菌 (黒コウジカビ)		
	0時間	1時間	3時間	0時間	1時間	3時間	0時間	1時間	3時間
実施例1	0	98.1	99.9<	0	98.8	99.9<	0	93.5	99.9<
実施例2	0	98.1	99.9<	0	98.8	99.9<	0	93.5	99.9<
実施例3	0	96.5	99.9<	0	97.2	99.9<	0	91.1	99.9<
実施例4	0	96.2	99.9<	0	96.3	99.9<	0	90.2	99.9<
実施例5	0	95.8	99.9<	0	96.5	99.9<	0	92.8	99.9<
実施例6	0	95.4	99.9<	0	95.9	99.9<	0	91.0	99.9<
実施例7	0	96.7	99.9<	0	97.4	99.9<	0	94.4	99.9<
実施例8	0	94.3	99.9<	0	95.7	99.9<	0	92.6	99.9<
実施例9	0	96.0	99.9<	0	97.1	99.9<	0	93.3	99.9<
比較例1	0	96.0	99.9<	0	97.1	99.9<	0	93.3	99.9<
比較例2	0	0	0	0	0	0	0	0	0

【0062】

【表2】

	抗菌性持続性試験 [抗菌率: %]									
	グラム陽性菌 (大腸菌)			グラム陰性菌 (黄色ブドウ状球菌)			真菌 (黒コウジカビ)			
	直後	2週間	6週間	直後	2週間	6週間	直後	2週間	6週間	
実施例 1	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	
実施例 2	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	
実施例 3	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	
実施例 4	99.9<	99.9<	99.9<	99.8<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	
実施例 5	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	
実施例 6	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	
実施例 7	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	
実施例 8	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	
実施例 9	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	
比較例 1	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	
比較例 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

【0063】

【表3】

	粘着特性試験			耐湿性試験			耐水性試験		
	保持力 (mm)	接着力 (gf)	被着体 表面 汚染性	保持力 (mm)	接着力 (gf)	被着体 表面 汚染性	保持力 (mm)	接着力 (gf)	被着体 表面 汚染性
実施例 1	0.1 以下	1,030	◎	0.1 以下	980	◎	0.1 以下	930	◎
実施例 2	0.1 以下	1,100	◎	0.1 以下	1,000	◎	0.1 以下	980	◎
実施例 3	0.1 以下	980	◎	0.1 以下	900	◎	0.1 以下	930	◎
実施例 4	0.1 以下	1,050	◎	0.1 以下	1,100	◎	0.1 以下	1,020	◎
実施例 5	0.1 以下	1,150	◎	0.1 以下	1,050	◎	0.1 以下	1,000	◎
実施例 6	0.1 以下	900	◎	0.1 以下	970	◎	0.1 以下	880	◎
実施例 7	0.1 以下	1,000	◎	0.1 以下	980	◎	0.1 以下	930	◎
実施例 8	0.1 以下	1,200	◎	0.1 以下	1,130	◎	0.1 以下	1,060	◎
実施例 9	0.1 以下	900	◎	0.1 以下	920	◎	0.1 以下	860	◎
比較例 1	32分 落下	1,000	×	10分 落下	600	×	15分 落下	550	×
比較例 2	0.1	920	◎	0.1	860	◎	0.1	800	◎

【0064】

【発明の効果】本発明の抗菌性感圧接着剤は、下記の効果を有する。

(1) 真菌、グラム陽性菌、グラム陰性菌等の菌に対し

て優れた抗菌性を長期間安定して発揮する。

(2) 耐湿性ならびに耐水性が良好で湿気等による粘着特性の変動が少なく、糊残り等の被着体汚染がない。

上記効果を奏すことから本発明の抗菌性感圧接着剤を

用いた粘着加工製品は、特に外科用ドレッシングシート、防塵用粘着マット、サージカルテープ、救急絆創膏などに好適に使用できるほか、一般文具用粘着テープ、塗装マスキングテープ、表面保護用粘着シート、ダイシングテープ、キャリアテープ、電気絶縁テープ、梱包用

粘着テープ、偏光フィルムに粘着加工を施したシート、ブラウン管、自動車の窓等のガラス、プラスチック等の表面保護用フィルムに粘着加工を施したシートなどの各種用途にも好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. C1, 6
C09J 133/06
133/14
143/02

識別記号

F I
C09J 133/14
143/02
A61L 15/06

(72) 発明者 大平 和明
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 島田 寿郎
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 11-269448

PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE HAVING ANTIBACTERIAL ACTION

[Translated from Japanese]

[Translation No. LPX20190]

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 11-269448

Technical Indication Section

Int. Cl.⁶: C 09 J 133/02
A 01 N 33/12
A 61 L 2/16
15/58
C 09 J 7/02
C 09 J 133/02
A 01 N 33/12
A 61 L 2/16
C 09 J 7/02
133/06

Identification code: Z
Z

Sequence Nos. for Office Use: FI

Filing No.: Hei 10-362097

Filing Date: December 21, 1998

Publication Date: October 5, 1999

No. of Claims: 10 OL (Total of 13 pages in the [foreign] document)

Examination Request: Filed

Priority

Date: December 22, 1997
Country: Japan (JP)
No.: Hei 9-365912

PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE HAVING ANTIBACTERIAL ACTION

[*Kohkin'sei o yuhsuru kan'atsusettchakuzai*]

Inventor(s):

Kazuyuki Hirai
c/o Sanyo Kasei Ind.
Co., Ltd.
11-1 Nomoto-cho
Hitotsubashi, Higashi-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu

Katsumi Shinoda
c/o Sanyo Kasei Ind.
Co., Ltd.
11-1 Nomoto-cho
Hitotsubashi, Higashi-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu

Yohji Shibata
c/o Sanyo Kasei Ind.
Co., Ltd.
11-1 Nomoto-cho
Hitotsubashi, Higashi-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu

Applicant(s):

000002288
Sanyo Kasei Ind.
Co., Ltd.
11-1 Nomoto-cho
Hitotsubashi, Higashi-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu

[*There are no amendments to this patent.*]

[*Translator's note: In this translation, names of products and companies are spelled phonetically.*]

(54) [Title of the Invention]

Pressure-sensitive adhesive having antibacterial action

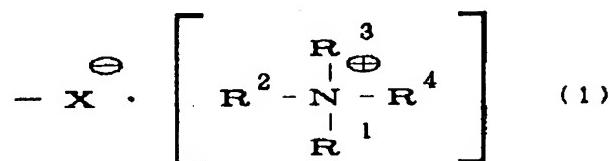
(57) [Abstract]

[Purpose] The purpose of the present invention is to produce a pressure-sensitive adhesive having antibacterial action with strong adhesive characteristics, moisture resistance, water resistance, etc. and having a long-lasting antibacterial effect.

[Means of solution] A pressure-sensitive adhesive made of an alkyl(meth)acrylate type copolymer having at least one quaternary ammonium-organic acid group with a specific structure on a side chain of the molecule.

[Claims of the invention]

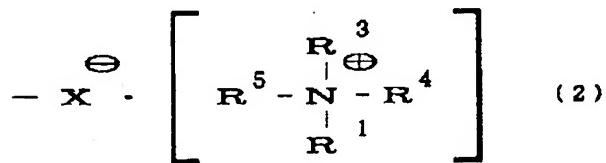
[Claim 1] A pressure-sensitive adhesive for medical products made of (A) an alkyl(meth)acrylate type copolymer having at least one quaternary ammonium-organic acid group represented by general formula (1) below:



[Wherein, R¹ is an aliphatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, R² is an aliphatic hydrocarbon group with 8~30 carbon atoms, R³ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, and R⁴ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~8 carbon atoms]

atoms, and X is an anion of an acid selected from among carboxylic acid groups, sulfonic acid groups, sulfamic acid groups, phosphite groups, and phosphate groups.]
and having an antibacterial effect.

[Claim 2] A pressure-sensitive adhesive for medical use made of (A) an alkyl(meth)acrylate type copolymer having at least one quaternary ammonium-organic acid base group represented by the following general formula (2)



[Wherein, R¹ is an aliphatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, R⁵ is an aliphatic hydrocarbon group with 12~30 carbon atoms, R³ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, and R⁴ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~8 carbon atoms, and X is an anion of an acid selected among the group of carboxylic acid group, sulfonic acid group, sulfamic acid group, phosphite group and phosphate group.]
and having antibacterial action.

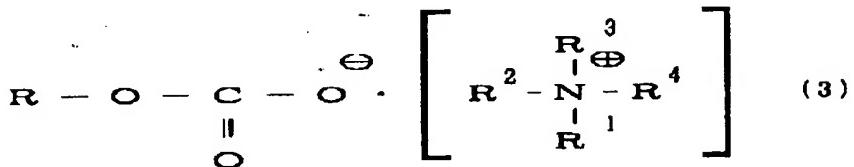
[Claim 3] The pressure-sensitive adhesive described in Claim 1 or Claim 2 wherein the number of carbon atoms of R¹ is in the range of 8~18.

[Claim 4] The pressure-sensitive adhesive described in one of Claims 1 through 3 wherein the amount of the quaternary ammonium-organic acid base included in component (A) and shown in general formula (1) or general formula (2) is in a range of 0.01~30 wt% for the weight of the component (A).

[Claim 5] The pressure-sensitive adhesive described in one of Claims 1 through 4 wherein component (A) is structured of an alkali (meth)acrylate with 2~14 carbon atoms (a1), polymeric monomer having the quaternary ammonium-organic acid base shown in general formula (1) or general formula (2), and an optional polymeric monomer (a3), and the amount of component (a1) is at least 30 wt% and the amount of component (a3) is not more than 40 wt% for the wt% of the above-mentioned component (A).

[Claim 6] The pressure-sensitive adhesive described in one of Claims 1 through 5 wherein component (A) is an alkyl (meth)acrylate type copolymer produced by performing a reaction for an alkyl (meth)acrylate type copolymer (A1) having an organic acid group in the molecular side chain with an quaternary ammonium-carbonate salt (A2) shown in the following general formula (3)

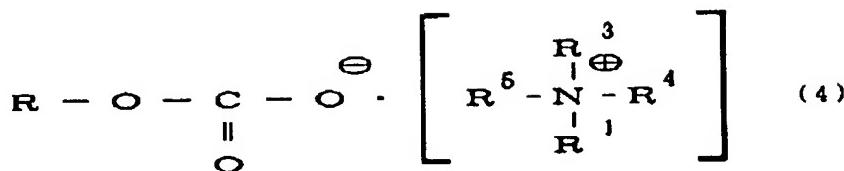
[Chemical formula 3]



[Wherein, R¹ is an aliphatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, R² is an aliphatic hydrocarbon group with 8~30 carbon atoms, R³ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, and R⁴ and R each independently is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~8 carbon atoms.]

or represented by general formula (4) below

[Chemical formula 4]



[Wherein, R¹ is an aliphatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, R⁵ is an aliphatic hydrocarbon group with 12~30 carbon atoms, R³ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, and R⁴ and R each independently is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~8 carbon atoms.]

[Claim 7] A pressure-sensitive adhesive tape or sheet having a layer made of the pressure-sensitive adhesive described in one of the above-mentioned Claims 1 through 6.

[Claim 8] pressure-sensitive adhesive tape or sheet for medical use in which the layer of the pressure-sensitive adhesive described in one of the above-mentioned Claims 1 through 6 is formed on at least one side of a flexible sheet.

[Claim 9] The pressure-sensitive adhesive tape or sheet for medical use described in Claim 8 in which the flexible sheet is either a polyethylene film or polyurethane film.

[Claim 10] The pressure-sensitive adhesive tape or sheet described in one of Claims 7~9 in which the pressure-sensitive adhesive tape or sheet is a surgical dressing sheet, adhesive mat for dust protection, surgical tape or first aid adhesive tape.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Technical field of the invention] The present invention pertains to a pressure-sensitive adhesive (adhesive) having bactericidal action or antibacterial action with an absence of contamination caused by propagation of microbes, secondary infection or irritation, and a pressure-sensitive adhesive tape or sheet having a layer containing the above-mentioned pressure-sensitive adhesive (adhesive).

[0002]

[Prior art] In recent years, a pressure-sensitive adhesive having antibacterial action is used for prevention of secondary infection and irritation caused by propagation of microbes in pressure-sensitive adhesive tape or sheet for medical use used after surgery, for dressing of wounds, etc., and a pressure-sensitive adhesive tape or sheet having antibacterial action is used at the entrance of the hospitals and operation room for prevention of infection or prevent of dust. In the past, as an acrylic type pressure-sensitive adhesive having an antibacterial action, an adhesive produced by mixing a plasticizer with a copolymer made of (meth)acryloyloxy alkyl ammonium-halogen salt, hydroxy alkyl ester (meth)acrylate and acrylate (for example, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Sho 62[1987]-68871), an adhesive containing an antibacterial zeolite (for example, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 05[1993]-285209), an adhesive where an iodine compound is compounded with a copolymer containing N-vinyl pyrrolidone (for example, Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 02[1990]-022727), etc. are known.

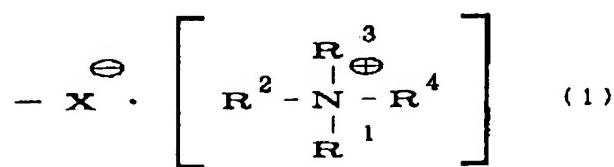
[0003]

[Problems to be solved by the invention] However, in an adhesive produced by mixing a plasticizer with a copolymer made of (meth)acryloyloxy alkylammonium-halogen salt, hydroxy alkyl ester (meth)acrylate and acrylate, adhesive properties such as adhesive strength fluctuate significantly based on change in the humidity, and when moisture or water is adsorbed, glue is left behind the surface of the application object and the surface of the application object is contaminated. Meanwhile, in an adhesive containing antibacterial zeolite and iodine compound, bleed out of the antibacterial component occurs; thus, antibacterial performance is reduced with time; furthermore, the pressure-sensitive adhesive is opaque or colored; thus, examination of the affected area is made difficult.

[0004] As a result of much research conducted by the present inventors, they discovered that a pressure-sensitive adhesive made of an alkyl(meth)acrylate type copolymer having a specific functional group on the molecular side chain exhibits a long-lasting antibacterial effect with regard to Gram-positive bacteria, Gram-negative bacteria, fungi, etc., and that transparent adhesive make it possible to examine the affected area and shows excellent adhesive properties, moisture resistance and water resistance, and the present invention was accomplished.

[0005] In other words, the present invention is

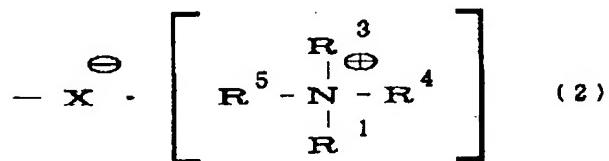
a pressure-sensitive adhesive for medical material made of (A) an alkyl (meth)acrylate type copolymer having at least one quaternary ammonium-organic acid base shown in the following general formula (1)



[0006] [Wherein, R¹ is an aliphatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, R² is an aliphatic hydrocarbon group with 8~30 carbon atoms, R³ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, and R⁴ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~8 carbon atoms, and X is an anion of an acid selected among the group of carboxylic acid group, sulfonic acid group, sulfamic acid group, phosphite group and phosphate group.] and having antibacterial action, and is a pressure-sensitive adhesive for medical use made of (A) an alkyl (meth)acrylate type copolymer having at least one quaternary ammonium-organic acid base shown in the following general formula (2)

[0007]

[Chemical formula 6]



[Wherein, R¹ is an aliphatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, R⁵ is an aliphatic hydrocarbon group with 12~30 carbon atoms, R³ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, and R⁴ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~8 carbon atoms, and X is an anion of an acid selected among the group of carboxylic acid group, sulfonic acid group, sulfamic acid group, phosphite group and phosphate group.]

and having antibacterial action, and is a pressure-sensitive adhesive tape or sheet made of the above-mentioned pressure-sensitive adhesive.

[0009]

[Embodiment of the invention] The component (A) of the present invention includes at least one, preferably, 2~20 groups of the quaternary ammonium-organic acid base shown in the above-mentioned general formula (1) on the molecular side chain. In the above-mentioned general formula (1), R¹ is an aliphatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, preferably, 1~14 carbon atoms. R² is an aliphatic hydrocarbon group with 8~30 carbon atoms, preferably, 12~26 carbon atoms. R³ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon with 1~18 carbon atoms, preferably, 1~14 carbon atoms, R⁴ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon with 1~8 carbon atoms, preferably, 1~7 carbon atoms. It is especially desirable when the carbon atoms of R¹ and R² is in a range of 8~14 carbon atoms and the carbon atoms of R³ and R⁴ is in a range of 1~7, and carbon atoms of R¹, R³ and R⁴ is 1~7 carbon atoms and the carbon atoms of R² is 12~22. When the carbon atoms of R¹, R², R³ and R⁴ are outside the above-mentioned range, the antibacterial action becomes inadequate.

[0010] As specific examples of the quaternary ammonium group that comprise the above-mentioned quaternary ammonium-organic acid groups, octyldecyl dimethylammonium group, dioctyl dimethylammonium group, didecyl dimethylammonium group, dilauryl dimethylammonium group, lauryl trimethylammonium group, myristyl trimethylammonium group, cetyl trimethylammonium group, stearyl trimethylammonium group, oleyl trimethylammonium group, 2-ethylhexyl trimethylammonium group, di(2-ethylhexyl)dimethylammonium group, ethylcetyl dimethylammonium group, ethylstearyl dimethylammonium group, ethyloleyl dimethylammonium group, decylbenzyl dimethylammonium group, laurylbenzyl dimethylammonium group, myristylbenzyl dimethylammonium group, cetylbenzyl

dimethylammonium group, oleylbenzyl dimethylammonium group, etc. can be mentioned.

[0011] Among those listed above, dilauryl dimethylammonium group, didecyl dimethylammonium group, lauryl trimethylammonium group, myristyl trimethylammonium group, cetyl trimethylammonium group, laurylbenzyl dimethylammonium group, and myristylbenzyl dimethylammonium group are preferable, and dilauryl dimethylammonium group, didecyl dimethylammonium group, cetyl trimethylammonium group and laurylbenzyl dimethylammonium group are especially suitable.

[0012] In the present invention, in general, the amount of the quaternary ammonium-organic acid group shown in general formula (1) above included in component (A) is in the range of 0.01~30 wt%, preferably 0.05~20 wt%, and especially 0.1~10 wt%, for the weight of the component (A). When the amount of the quaternary ammonium-organic acid group included is 0.1 wt% or below, the antibacterial action is inadequate; on the other hand, when the amount exceeds 30 wt%, the pressure-sensitive adhesive properties (in particular, tack and adhesive strength) are reduced, and an adequate effect as a pressure-sensitive adhesive cannot be achieved.

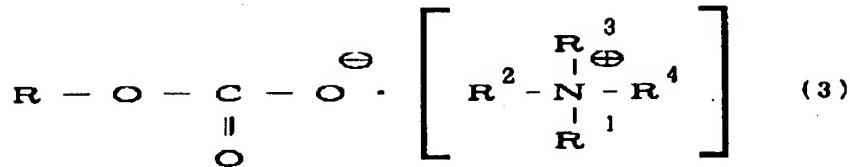
[0013] Component (A) of the present invention is an alkyl (meth)acrylate type copolymer having an alkyl(meth)acrylate with an alkyl group of 2~14 carbon atoms (a1), a polymeric monomer having the quaternary ammonium-organic acid group shown in general formula (1) above (a2), and other polymeric monomers (a3) as structural units.

[0014] As a method for producing the aforementioned component (A), for example, (1) a method wherein copolymerization is carried out for component (a2) produced by the reaction of at least one organic acid group of polymeric monomer (a2-1) having an organic acid group described below with the quaternary ammonium-carbonate salt (A2) shown in general formula (3) or

general formula (4) below

[0015]

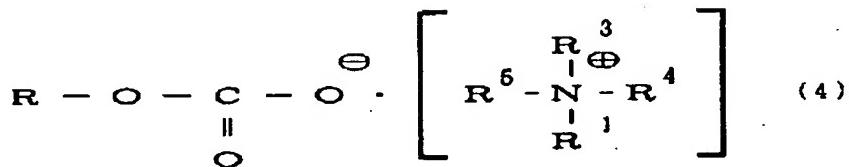
[Chemical formula 7]



[0016] [Wherein, R¹ is an aliphatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, R² is an aliphatic hydrocarbon group with 8~30 carbon atoms, R³ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, and R⁴ and R are each independently aliphatic or aromatic hydrocarbon groups with 1~8 carbon atoms.]

[0017]

[Chemical formula 8]



[0018] [Wherein, R¹ is an aliphatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, R⁵ is an aliphatic hydrocarbon group with 12~30 carbon atoms, R³ is an aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1~18 carbon atoms, and R⁴ and R are each independently aliphatic or aromatic hydrocarbon groups with 1~8 carbon atoms.] (hereinafter referred to as manufacturing method (1), at times); (2) a method wherein a reaction is carried out for the organic acid group of

alkyl(meth)acrylate type copolymer (A1) having an organic acid group in the molecular side chain comprising components (a1) and (a2) copolymerized ahead of time and an optional component (a3) without an organic acid group with the above-mentioned component (A2) (hereinafter referred to as manufacturing method (2), at times); and (3) a method wherein the above-mentioned methods are used in combination can be mentioned. Among the manufacturing methods above, manufacturing method (2) is especially desirable since the production process is not complicated and is efficient.

[0019] The quaternary ammonium-carbonate salt (A2) shown in general formula (3) can be produced by the reaction of a tertiaryamine and a dialkylester carbonate having an alkyl group with 1~8 carbon atoms or diaryl ester carbonate, or a diaralkylester carbonate.

[0020] For the above-mentioned tertiaryamine, octyldecyl methylamine, dioctyl methylamine, didecyl methylamine, dilauryl methylamine, lauryl dimethylamine, myristyl dimethylamine, cetyl dimethylamine, stearyl dimethylamine, oleylkyl dimethylamine, 2-ethylhexyl dimethylamine, di(2-ethylhexyl)methylamine, ethylcetyl methylamine, ethylstearyl methylamine, oleylethyl methylamine, decylmethyl benzylamine, decylmethylbenzylamine, laurylmethyl benzylamine, myristylmethyl benzylamine, cetyl methyl benzylamine, oleylmethyl benzylamine, etc. can be mentioned.

[0021] Among those listed above, dilauryl methylamine, didecylmethylamine, lauryl dimethylamine, myristyl dimethylamine, cetyl dimethylamine, lauryl methyl benzylamine, and myristylmethyl benzylamine are especially desirable; furthermore, didecyl methylamine, dilauryl methylamine, laurylmethyl benzylamine, and cetyl dimethylamine, are especially desirable.

[0022] Furthermore, for the above-mentioned dialkyl ester carbonate, dimethyl carbonate, diethyl

carbonate, ethyl methyl carbonate, dipropyl carbonate, etc. can be mentioned, and the diarylester carbonates and diaralkyl ester carbonates, diphenyl carbonate, dibenzyl carbonate, etc. can be mentioned. Among those listed above, dialkylester carbonates are preferable, and diethyl carbonate and dimethyl carbonate are especially suitable.

[0023] In general, the molar ratio of the tertiary amine and diester carbonate in production of the aforementioned component (A2) is 1:(0.3~10), preferably 1:(0.5~7), and especially 1:(1~5). A reaction solvent methanol, ethanol, etc.] can be used for the reaction, as needed. In general, the reaction temperature is in the range of 30~150°C, preferably in the range of 50~120°C.

[0024] The reaction between the aforementioned component (A2) and the organic acid group in the aforementioned component (a2-2) or aforementioned component (A1) is carried out with or without a solvent, and removal of the byproduct carbon dioxide gas, alcohol, etc. and non-reacting dialkyl ester generated during the course of the anionic exchange reaction from the reaction system using a method such as distillation is carried out.

[0025] For the monomer (a1) that structures the component (A) of the present invention, ethyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, 2-butyl(meth)acrylate, tert-butyl(meth)acrylate, pentyl(meth)acrylate, octyl(meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, nonyl(meth)acrylate, decyl(meth)acrylate, lauryl(meth)acrylate, myristyl(meth)acrylate and mixtures of these can be mentioned. Among those listed above, n-butyl(meth)acrylate, 2-butyl(meth)acrylate and mixtures of these are especially desirable.

[0026] For the polymer monomer (a2-1) having an organic acid group that structures the monomer (a2), polymer monomers having a carboxylic acid group [for example, monobasic acid such as (meth)acrylic acid and crotonic acid; dibasic acids such as maleic acid, itaconic acid and

fumaric acid and monoalkyl (alkyl group with 1~8 carbon atoms) esters of the above-mentioned dibasic acids; 3-(meth)acryloyl propionic acid; succinic anhydride open-ring adduct of 2-hydroxyalkyl (alkyl group of 2~3 carbon atoms) (meth)acrylate, succinic anhydride open-ring adduct of polyoxy alkylene glycol mono (meth)acrylate with an alkyl group of 2~4 carbon atoms, succinic anhydride open-ring adduct of adduct (1~5 moles) of caprolactone of 1-hydroxyalkyl (alkyl group of 2~3 carbon atoms) (meth)acrylate, etc.]; polymer monomers having a phosphite group or phosphate group [for example, (meth)acryloyloxyethyl acid phosphate, (meth)acryloyloxypropyl acid phosphate, (meth)acryloyloxy-2-hydroxypropyl acid phosphate, (meth)acryloyloxy-3-hydroxypropyl acid phosphate, (meth)acryloyloxy-3-chloro-2-hydroxypropyl acid phosphate, allyl alcohol acid phosphate, (meth)acryloyloxyethyl acid phosphate, etc.]; polymeric monomers having a sulfonic acid group [for example, vinyl sulfonic acid, styrene sulfonic acid, 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid, etc.]; polymeric monomers having a sulfamic acid group [for example, N-hydroxyethyl-N-[2-(meth)acryloyloxyethyl]sulfamic acid, N,N-bis[2-(meth)acryloyloxyethyl]sulfamic acid, 1:1 mole adduct of (meth)acryloyl isocyanate and N,N-di(2-hydroxyethyl)sulfamic acid, etc.] and mixtures of two or more of these, can be mentioned. Among those listed above, (meth)acrylic acid, maleic acid, itaconic acid, (meth)acryloyloxyethyl acid phosphate, 2-acryl amide-2-methylpropane sulfonic acid, isethianic acid (meth)acrylate, N-hydroxyethyl-N-[2-(meth)acryloyloxyethyl] sulfamic acid and an adduct of (meth)acryloyl isocyanate and N,N-di(2-hydroxyethyl) sulfamic acid, and (meth)acrylic acid, (meth)acryloyloxy ethyl acid phosphate, 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid and N-hydroxyethyl-N-[2-(meth)acryloyloxyethyl] sulfamic acid are especially desirable.

[0027] Furthermore, for the optional monomer (a3), a polymer monomer having a reactive functional group (a3-1) and polymer monomer without a reactive functional group (a3-2) can be mentioned. For the aforementioned component (a3-1), for example, monomers having an organic acid group listed for the above-mentioned component (a2-1); monomers having a hydroxyl group [2-hydroxyethyl(meth)acrylate, 2-hydroxypropyl-(meth)acrylate, 2-hydroxybutyl(meth)acrylate, mono(meth)acrylate of polyoxyalkylene glycol with an alkyl group of 2~4 carbon atoms, etc.]; monomers having an amide group [(meth)acryl amide, etc.]; monomers having an amino group [N,N-dimethylaminoethyl(meth)acrylate, etc.]; monomers having a methylol group [N-methylol(meth)acryl amide, and alkyls thereof (for example, etherated materials with 1~4 carbon atoms, etc.), etc. can be mentioned.

[0028] Furthermore, for the above-mentioned component (a3-2), for example, methyl(meth)acrylate, alkyl(meth)acrylate having carbon atoms of alkyl group of 15~18 [cetyl(meth)acrylate, stearyl(meth)acrylate, etc.]; (meth)acrylate of alicyclic alcohols [cyclohexyl(meth)acrylate, etc.]; (meth)acrylate of aromatic alcohols [benzyl(meth)acrylate, etc.]; aromatic type monomers [styrene, vinyl toluene, etc.]; allyl compounds [allyl acetate, etc.], monomer having a nitrile group [(meth)acrylonitrile, α -chloro(meth)acrylonitrile, etc.]; monomers containing halogen [vinyl chloride, vinylidene chloride, etc.]; vinyl ester type monomers [vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl versatate, etc.]; vinyl ether monomers [vinyl ethyl ether, vinyl propyl ether, vinyl isobutyl ether, etc.] etc. can be mentioned.

[0029] Among components (a3) listed above, for component (a3-1), monomers having an organic acid group, monomers having hydroxyl group and monomers having amide group are desirable, and (meth)acrylic acid, (meth)acryloyloxy ethyl acid phosphate, 2-acryl amide-2-

methylpropane sulfonic acid and N-hydroxyethyl-N-[2-(meth)acryloyloxyethyl]sulfamic acid (meth)acrylic acid, 2-hydroxyethyl(meth)acrylate and (meth)acryl amide are especially desirable.

Furthermore, for component (a3-2), vinyl ester type polymer monomers and aromatic polymer monomers are desirable, and an especially desirable monomers are vinyl acetate, vinyl propionate and styrene. Two or more of the above-mentioned components (a3) can be used in combination.

[0030] In general, the amount of (a1) that structures the above-mentioned component (A) is at least 30 wt% for the weight of the component (A), and 50~99.5 wt% is further desirable, and 65~99 wt% is especially desirable. Furthermore, in general, the amount of component (a3) that structures the above-mentioned component (A) is 40 wt% or below, preferably, in a range of 0.5~30 wt%, and especially, 1~20 wt%, for the weight of component (A). When the amount of the components (a1) and (a3) is inside the above-mentioned range, component (A) having an excellent antibacterial action and adhesive properties can be produced.

[0031] Component (A) according to the aforementioned manufacturing method (1) and component (A1) according to the aforementioned manufacturing method (2) used in the present invention can be produced by known polymerization methods (solid polymerization method, solution polymerization method, emulsion polymerization method, suspension polymerization method, etc.) using known polymerization initiators (azo type polymerization initiators such as azobis-isobutyronitrile and azobis-isobvaleronitrile; organic peroxide type polymerization initiators such as benzoylperoxide, di-t-butylperoxide, and lauroyl peroxide; inorganic peracid type polymerization initiators such as potassium persulfate, sodium persulfate, ammonium persulfate, and sodium percarbonate, etc.) and known chain transfer agents (for example, chain transfer agents containing mercapto group such as dodecyl mercaptan, etc.), etc.

[0032] In general, the molecular weight of the alkyl(meth)acrylate type copolymer containing quaternary ammonium-organic acid base in the present invention based on the gel permeation chromatography (GPC) method and in terms of the weight average molecular weight (polystyrene conversion) is in a range of 10,000~1,000,000, preferably, in a range of 50,000~1,000,000, and especially, in the range of 200,000~700,000.

[0033] In order to further increase the cohesion, known crosslinking agents can be included in the pressure-sensitive adhesive of the present invention. For the above-mentioned crosslinking agents, in general, compounds containing at least two reactive functional groups such as methylol group, alkoxy methyl group; (blocked) isocyanate group, and epoxy group and having a molecular weight of 1,000 or below, can be mentioned, and in specific terms, for example, melamine derivatives [for example, hexamethylol melamine, hexamethoxy methyl melamine, hexabutoxy methyl melamine, etc.]; polyisocyanate compounds [for example, diisocyanates such as tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, and diphenyl methane diisocyanate and polymers thereof (burette body, isocyanulate body, etc.), adduct materials of diisocyanate and polyhydric alcohol type compounds such as trimethylol propane, etc.]; blocked polyisocyanate compounds [for example, diisocyanate, and polymers or adducts thereof]; polyepoxy compounds [for example, epoxy compound of bisphenol A-epichlorohydrin condensate, polyglycidyl ether of polyoxy alkylene polyol, glycerol di-or triglycidyl ether, tetraglycidyl xylylene diamine, etc.] etc. can be mentioned. In general, the amount of the crosslinking agent used is 10 wt% or below, preferably, in a range of 0.5~5 wt%.

[0034] An appropriate amount of various known additives can be included in the pressure-sensitive adhesive of the present invention, as needed. For the above-mentioned additives, for example, tackifier resins [rosin, rosin derivatives or hydrogenated materials, polyterpene resin, terpene phenol resin, xylene resin, styrene type resin, coumaron-indene resin, C5 type petroleum resin, C9 type petroleum resin, alicyclic hydrogenated petroleum resin, etc.], plasticizers [phthalates such as carboxylate and paraffin chloride], colorants [titanium oxide, calcium carbonate, etc.], ultraviolet absorbers [benzophenone type ultraviolet absorbers, etc.], fungicides [cuprous oxide, phenol type compound, etc.], anti-foaming agents [alcohols, silicone compounds, etc.], etc. can be mentioned. In general, the amount of the above-mentioned additives used is 30 wt% or below, preferably, 20 wt% or below, for the weight of the component (A).

[0035] The pressure-sensitive adhesive of the present invention can be coated onto the base material using a conventional coater. Furthermore, the pressure-sensitive adhesive alone can be used in a form of a sheet. In general, the coating ratio used for the base material is in the range of 1~500 g/m², though, it depends on the application purpose. For the base material used in this case, many different types of plastic films such as polyethylene, polypropylene, polyurethane, polyethylene terephthalate and soft polyvinyl chloride, resin sheets, foams, papers, metal sheets or foils, non-woven fabric, etc. can be mentioned. In the case when the sheet or tape is used for medical use, flexibility is required; thus, plastic films such as polyethylene, polypropylene, polyurethane, polyethylene terephthalate and soft polyvinyl chloride, papers, metal foils and non-woven fabric are further desirable. Especially when used for the surgical dressing sheet, air-permeability and moisture permeability are required, thus, papers, non-woven fabrics, porous plastic films (for example, porous polyethylene, porous polyurethane, etc.) are desirable. When a

heat sensitive plastic film or porous material is used as the base material, it is desirable when transfer coating method is used. After coating to the base material and drying is performed, an optional aging is performed, and complete curing is performed (especially when a crosslinking agent is used), in which case, an adequate adhesive properties can be achieved. In general, aging condition used in this case was 3 to 7 days at room temperature and 1 to 2 days at 40~50°C.

[0036] The adhesive material that utilizes the pressure-sensitive adhesive tape of the present invention displays excellent adhesive properties and a stable and long-lasting antibacterial action, and can be used in various fields. In particular, the adhesive material can be used effectively for applications where stable and long-lasting antibacterial action is required, for example, a surgical dressing sheet, adhesive mat for dust protection, surgical tape or first aid adhesive tape.

[0037]

[Application Examples] In the following, the present invention is explained further in specific terms with application examples, but the present invention is not limited to these application examples. In this case, parts means parts by weight and % means wt%.

[0038] [Production of quaternary ammonium-organic acid base]

Manufacturing Example 1

Didecylmethyl amine (1 mole), dimethyl carbonate (3 moles) and methanol (3 moles), as a solvent, were charged to an agitated autoclave and a reaction was performed for 12 hours at a reaction temperature of 110°C, and removal of methanol and non-reacting dimethyl carbonate was performed at 50°C and under vacuum so as to produce didecyldimethyl ammonium monomethyl carbonate (A2-1).

Manufacturing Example 2

Dilauryl methylamine (1 mole), dimethyl carbonate (3 moles) and methanol (3 moles), as a solvent, were charged to an agitated autoclave and a reaction was performed for 12 hours at a reaction temperature of 110°C, and removal of methanol and non-reacting dimethyl carbonate was done at 50°C under vacuum to produce dilauryl dimethylammonium monomethyl carbonate (A2-2).

[0039] Manufacturing Example 3

Cetyl dimethylamine (1 mole), dimethyl carbonate (3 moles) and methanol (3 moles), as a solvent, were charged to an agitated autoclave and a reaction was carried out for 12 hours at a reaction temperature of 110°C, and the methanol and non-reacting dimethyl carbonate was removed at 50°C under vacuum to produce cetyl trimethylammonium monomethylcarbonate (A2-3).

[0040] [Production of polymer monomer containing quaternary ammonium-organic acid base]

Manufacturing Example 4

Dilauryl methylamine (1 mole), dimethyl carbonate (1 mole) and methanol (2 moles), as a solvent, were charged to an agitated autoclave and a reaction was carried out for 12 hours at a reaction temperature of 110°C to produce a methanol solution of dilauryl dimethylammonium monomethylcarbonate (A2-2). Acrylic acid (1 mole) was added to the above-mentioned reaction product and a reaction was carried out, and removal of byproduct carbon dioxide gas and methanol was carried out and dilauryl dimethylammonium acrylate (a4-1) was produced.

[0041] [Production of alkyl(meth)acrylate type copolymer containing quaternary ammonium-organic acid base]

Manufacturing Example 5

184 parts of ethyl acetate and 120 parts of cyclohexane were charged to a four-neck corbyn equipped with a stirring device, thermometer, reflux condenser, dropping funnel and nitrogen induction tube and the temperature was increased to 75°C. Subsequently, a mixed monomer solution consisting of 238 parts of n-butylacrylate, 78 parts of 2-ethylhexylacrylate, 16 parts of acrylic acid, 48 parts of vinyl acetate, 20 parts of a monomer produced by a open-ring addition of succinic anhydride to polycaprolactone of 2-hydroxyethylmethacrylate [product name "FM-1A", produced by Daisel Chemical Co., Ltd.] and 0.5 parts of 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) was continuously added, dropwise, from the dropping funnel in 4 hours as nitrogen gas was supplied to the corbyn and radical polymerization was carried out. After the addition was made, a solution produced by dissolving 1 part of AIBN in 80 parts of ethyl acetate was added continuously from the dropping funnel in 2 to 4 hours. Furthermore, the polymerization was continued for 4 hours at the boiling point, 216 parts of toluene was added to produce alkyl(meth)acrylate type copolymer solution (A1-1) having a carboxylic acid group on the molecular side chain. 6.5 parts of (A2-1) produced in Manufacturing Example 1 was added to 100 parts of the aforementioned (A1-1) and removal of generated byproduct carbon dioxide gas was done to produce an alkyl(meth)acrylate type copolymer solution containing quaternary ammonium carboxylic acid base (A-1). The viscosity (B type viscometer: 25°C, same applies below) of the aforementioned component (A-1) was 13,400 mPa·s, solid parts concentration was 42.7% and the weight average molecular weight (in term of polystyrene, same as below) based

on the GPC method was approximately 480,000.

[0042] Manufacturing Example 6

5.5 parts of (A2-2) produced in Manufacturing Example 2 was added to 100 parts of (A1-1) produced in Manufacturing Example 5, and removal of byproduct carbon dioxide gas generated was performed so as to produce an alkyl (meth)acrylate type copolymer solution containing a quaternary ammonium carboxylic acid base (A-2). The viscosity (B type viscometer: 25°C, same as below) of the aforementioned component (A-2) was 9,800 mPa·s, solid parts concentration was 42.9% and the weight average molecular weight was approximately 480,000.

[0043] Manufacturing Example 7

The process described in Manufacturing Example 5 was performed with the monomer composition shown below, and production of alkyl (meth)acrylate type copolymer solution having a carboxylic acid group on the molecular side chain (A1-2) was performed.

Composition of the monomer:

n-butyl acrylate	190 parts
2-ethyl hexyl acrylate	190 parts
Acrylic acid	16 parts
2-hydroxy ethyl acrylate	4 parts

The process described in Manufacturing Example 5 was performed with 100 parts of the aforementioned component (A1-2) and 2.3 parts of component (A2-2) produced in Manufacturing Example 2 and production of a alkyl (meth)acrylate type copolymer solution

having a quaternary ammonium carboxylic acid base (A-3) was performed. The viscosity of the aforementioned component (A-3) was 7,700 mPa·s, solid parts concentration was 42.1% and the weight average molecular weight was approximately 520,000.

[0044] Manufacturing Example 8

The process described in Manufacturing Example 5 was performed with the monomer composition shown below, and production of alkyl (meth)acrylate type copolymer solution having a carboxylic acid group on the molecular side chain (A1-3) was performed.

Composition of the monomer:

n-butyl acrylate	200 parts
2-ethyl hexyl acrylate	136 parts
Acrylic acid	12 parts
n-butyl methacrylate	48 parts
2-hydroxy ethyl acrylate	4 parts

The process described in Manufacturing Example 5 was performed with 100 parts of the aforementioned component (A1-3) and 2.3 parts of component (A2-3) produced in Manufacturing Example 3 and production of a alkyl (meth)acrylate type copolymer solution having a quaternary ammonium carboxylic acid base (A-4) was performed. The viscosity of the aforementioned component (A-4) was 8,700 mPa·s, solid parts concentration was 41.8% and the weight average molecular weight was approximately 500,000.

[0045] Manufacturing Example 9

The process described in Manufacturing Example 5 was performed with the monomer

composition shown below, and production of alkyl (meth)acrylate type copolymer solution having a carboxylic acid group on the molecular side chain (A1-4) was performed.

Composition of the monomer:

n-butyl acrylate	100 parts
2-ethyl hexyl acrylate	256 parts
Acrylic acid	8 parts
Itaconic acid	8 parts
2-hydroxy ethyl acrylate	4 parts
n-butyl methacrylate	24 parts

The process described in Manufacturing Example 5 was performed with 100 parts of the aforementioned component (A1-4) and 4.0 parts of component (A2-3) produced in Manufacturing Example 3 and production of a alkyl (meth)acrylate type copolymer solution having a quaternary ammonium carboxylic acid base (A-5) was performed. The viscosity of the aforementioned component (A-5) was 9,400 mPa·s, solid parts concentration was 42.5% and the weight average molecular weight was approximately 450,000.

[0046] Manufacturing Example 10

88 parts of ethyl acetate and 88 parts of cyclohexane were charged to the reactor described in Manufacturing Example 5 and the temperature was increased to 75°C. Subsequently, a monomer mixture solution made of 40 parts of (a4-1) produced in Manufacturing Example 4, 200 parts of n-butyl acrylate, 112 parts of 2-ethyl hexyl acrylate, 8 parts of acrylic acid, 20 parts of methyl

methacrylate, 20 parts of styrene and 0.4 parts of AIBN was continuously dropwise added from the dropping funnel in 4 hours as nitrogen gas was supplied to the corbyn and radical polymerization was carried out. After the addition was made, a solution produced by dissolving 1 part of AIBN in 88 parts of ethyl acetate was continuously added from the dropping funnel in 2 hours to 4 hours. Furthermore, the polymerization was continued for 4 hours at a boiling point, 336 parts of toluene was added as a diluent so as to produce an alkyl(meth)acrylate type copolymer solution containing a quaternary ammonium carboxylic acid base (A-6). The viscosity of the aforementioned component (A-6) was 6,900 mPa·s, solid parts concentration was 42.5% and the weight average molecular weight was approximately 440,000.

[0047] Manufacturing Example 11

The monomer solution with the composition shown below, 216 parts of toluene added as a diluent, 184 parts of ethyl acetate, and 120 parts of cyclohexane were charged to a four-neck corbyn ahead of time and temperature was increased, and the process described in Manufacturing Example 5 was carried out and production of a alkyl(meth)acrylate type copolymer solution having a phosphate group on the molecular side chain (A1-6) was performed. Composition of the monomer:

n-butyl acrylate	170 parts
2-ethyl hexyl acrylate	170 parts
2-methacryloyloxy ethyl acid phosphate	12 parts

[Product name "JPA-514": product of Johoku Chemical Co., Ltd.]

n-butyl methacrylate	48 parts
----------------------	----------

The process described in Manufacturing Example 5 was carried out with 100 parts of the aforementioned component (A1-6) and 0.9 parts of component (A2-2) produced in Manufacturing Example 2 and production of an alkyl(meth)acrylate type copolymer solution having a quaternary ammonium phosphate base (A-7) was carried out. The viscosity of the aforementioned component (A-7) was 2,600 mPa·s, solid parts concentration was 41.0% and the weight average molecular weight was approximately 210,000.

[0048] Manufacturing Example 12

The process described in Manufacturing Example 5 was carried out with the monomer composition shown below using 120 parts of methanol instead of 120 parts of cyclohexane and production of a alkyl(meth)acrylate type copolymer solution having a sulfonic acid group on the molecular side chain (A1-7) was carried out.

Composition of the monomer:

n-butyl acrylate	164 parts
2-ethyl hexyl acrylate	164 parts
2-acryl amide-2-methyl propane sulfonic acid	12 parts
[Product name "TBAS-Q", product of Nitto Chemical Co., Ltd.]	
n-butyl methacrylate	48 parts

The process described in Manufacturing Example 5 was carried out with 100 parts of the aforementioned component (A1-7) and 1.2 parts of component (A2-2) produced in Manufacturing Example 2 and production of a alkyl(meth)acrylate type copolymer solution having a quaternary ammonium sulfonic acid base (A-8) was performed. The viscosity of the

aforementioned component (A-8) was 5,900 mPa·s, solid parts concentration was 41.4% and the weight average molecular weight was approximately 380,000.

[0049] Manufacturing Example 13

185 parts of N,N-di(2-hydroxyethyl)sulfamic acid and 593 parts of toluene were charged to the above-mentioned reactor, and 222 parts of methacryloylisocyanate [parts name "M.A.I", product of Japan Paint Co., Ltd.] was added dropwise in 1 hour at a reaction temperature of 30°C, and the reaction was continued for 1 hour, removal of toluene was carried out at 50°C under vacuum to produce an adduct of methacryloyl isocyanate and sulfamic acid (a2-1). The process described in Manufacturing Example 5 was carried out with the monomer composition shown below using 120 parts of methanol instead of 120 parts of cyclohexane, and 216 parts of toluene added to the diluent was charged to the four-neck corbyn ahead of time and temperature was increased, and production of a alkyl (meth)acrylate type copolymer solution having a sulfamic acid group on the molecular side chain (A1-8) was carried out.

Composition of the monomer:

n-butyl acrylate	200 parts
2-ethyl hexyl acrylate	132 parts
Acrylic acid	8 parts
(a2-1)	20 parts
n-butyl methacrylate	40 parts

The process described in Manufacturing Example 5 was performed with 100 parts of the aforementioned component (A1-8) and 3.8 parts of component (A2-2) produced in

Manufacturing Example 2 and production of a alkyl (meth)acrylate type copolymer solution having a quaternary ammonium sulfamic acid base (A-9) was carried out. The viscosity of the aforementioned component (A-9) was 4,900 mPa·s, solid parts concentration was 42.6% and the weight average molecular weight was approximately 220,000.

[0050] Comparison Manufacturing Example 1

80 parts of ethyltrimethyl ammonium chloride, 55 parts of 2-hydroxyethyl acrylate, 45 parts of butyl acrylate, and 85 parts of methyl alcohol were charged to a four-neck corbyn equipped with a stirring device, thermometer, reflex condenser, dropping funnel and nitrogen gas induction tube and the temperature was increased to 60°C. Subsequently, a catalytic solution produced by dissolving 0.12 parts of AIBN in 220 parts of methanol was divided into four portions and addition was made for every 4 hours (after 0, 4, 8 and 12 hours). Then, a catalytic solution produced by dissolving 0.18 parts of AIBN in 180 parts of methanol was divided into three portions and an addition was made every 4 hours (after 16, 20, and 24 hours) to the reaction system. And then, the reaction temperature was increased to 70°C, and a catalytic solution produced by dissolving 0.3 parts of AIBN in 50 parts of methanol was divided into five portions and an addition was made for every 3 hours (after 27, 30, 33, 36 and 39 hours) to the reaction system. Subsequently, the reaction was continued for 6 hours at 70°C and cooled to produce an acrylic type copolymer solution (S-1).

The viscosity of the aforementioned component (S-1) was 30,000 mPa·s, solid parts concentration was 25.0% and the weight average molecular weight was approximately 460,000. For 100 parts of the above-mentioned component (S-1), 30 parts of diglycerol was added and comparison pressure-sensitive adhesive solution (Y-1) was [thereby] produced.

[0051] Comparison Manufacturing Example 2

The process described in Manufacturing Example 5 was carried out with the monomer composition shown below and comparison pressure-sensitive adhesive solution (Y-2) was produced.

Composition of the monomer:

n-butyl acrylate	160 parts
2-ethyl hexyl acrylate	228 parts
Acrylic acid	12 parts

The viscosity of the aforementioned component (Y-2) was 2,700 mPa·s, solid parts concentration was 40.2% and the weight average molecular weight was approximately 400,000.

[0052] Application Example 1

For 100 parts of the component (A-1) produced in Manufacturing Example 5, 1 part of 50% toluene solution of TDI adduct of trimethylol propane [product of Japan Polyurethane Co., Ltd., product name "Colonate L"], used as a crosslinking agent, was added, and uniform mixing was carried out to produce a formulation. The above-mentioned formulation was coated onto a polyethylene terephthalate film in such a manner that a coated film thickness of 25 µm was achieved, drying was done under conditions of 100°C x 2 minutes, and aging was further carried out at a temperature of 45°C for 3 days to produce a coated film. The above-mentioned coated film was cut to a specific width and used as a test sample, and an evaluation was made of the antibacterial performance, duration of antibacterial effect, adhesive properties, moisture resistance, and water resistance according to the evaluation methods described below. And the

evaluation results are shown in Table I, Table II and Table III.

[0053] Application Examples 2~9

Component (A-2) through component (A-9) produced in Manufacturing Examples 6~13 were used and samples were produced as in the case of Application Example 1 and an evaluation was done in the same manner. And the evaluation results are shown in Table I, Table II, and Table III.

[0054] Comparative Example 1

Component (Y-1) produced in comparison Manufacturing Example 1 was coated onto a polyethylene terephthalate film in such a manner that the coated film thickness of 25 µm was achieved, drying was done under conditions of 100°C x 2 minutes, and aging was further carried out at a temperature of 50°C for 48 hours to produce a coated film. The above-mentioned coated film was cut to the specified width and used as a test sample, and an evaluation was done in the same manner. And the evaluation results are shown in Table I, Table II, and Table III.

[0055] Comparative Example 2

Component (Y-2) produced in comparison Manufacturing Example 2 was used and a sample was produced as in the case of Application Example 1 and an evaluation was done in the same manner. And the evaluation results are shown in Table I, Table II, and Table III.

[0056] [Performance test methods]

<Antibacterial test against Gram-positive bacteria>

0.12 ml of specimen solution (B-col: 1.2 x 10⁵ CFU/ml) was arranged on the surface of the coated film cut to a size of 50 mm x 50 mm, and immediately covered with a polyethylene film with a size of 40 mm x 40 mm and stored for a specified period of time at 25°C, the polyethylene

film was removed and dipped in 10 ml of SCDLP culture medium and cleaning of the test piece was done. 50 µL of the above-mentioned cleaning solution (culture medium) was placed in SCDLP agar culture medium and propagated overnight at a temperature of 30°C; then, a measurement of the number of colonies was made. As a control, right after the specimen was placed on the surface of the test piece (0 hours), cleaning was done; then, a measurement was made of the number of colonies, and calculation was made of the antibacterial factor. The greater the antibacterial factor, the greater the antibacterial action.

Antibacterial factor (%)=[(Number of colonies at 0 hours) - (Number of colonies after specific storage hours)/Number of colonies at 0 hours] × 100

<Antibacterial test against Gram-negative bacteria>

A specimen solution of staphylococcus (1.3×10^5 CFU/ml) was used and an evaluation was made of the antibacterial action according to the method described above.

<Antibacterial test against Eumycetes>

A specimen solution prepared by mixing spores of blue mold and Aspergillus (1.0 each $\times 10^5$ CFU/ml) was used and an evaluation was made of the antibacterial action according to the method described above.

[0057] Antibacterial durability test: Coated film was stored at room temperature for specified period of time and antibacterial test was carried out.

[0058] Pressure-sensitive adhesive test:

1) Tenacity (cohesion)

A sample piece was applied to a stainless steel sheet (SUS304BA) with a single reciprocating motion of a 5 kg roller in such a manner that an application area of 25 mm × 25 mm was

achieved, and [the laminate] was stored under conditions of 23°C x 65% RH for 30 minutes; then, 1 kg of weight was applied under an atmosphere of 23°C and the shearing distance (units: mm) was measured after 24 hours.

2) Adhesion

A sample piece was applied to a stainless steel sheet (SUS304BA) with a single reciprocating motion with a 5 kg roller in such a manner that an application area of 25 mm x 25 mm could be achieved, and [the laminate] was stored under a condition of 23°C x 65% RH for 30 minutes; then, the 180° peel strength was measured.

3) Contamination on the surface of the bonded object

A sample piece was applied to a stainless steel sheet (SUS304BA) in such a manner that an application area of 50 mm x 100 mm was achieved, and [the laminate] was stored under conditions of 23°C x 65% RH for 1 week; the test sample was removed and a visual evaluation was made for contamination such as tarnish and adhesive residue on the surface of the stainless steel sheet.

.DC. [double circle]: Absence of tarnish or glue residue on the surface of the stainless steel sheet.

X: Obvious tarnish or adhesive residue was observed on the surface of the stainless steel sheet.

[0059] Moisture resistance test: The storage conditions were changed to 50°C x 95% RH x 1 week and an evaluation was made of the tenacity, adhesion, and contamination of the surface of the bonded object.

[0060] Water resistance test: The storage condition of 25°C water for 48 hours was used, and an evaluation was made of the tenacity, adhesion, and degree of contamination for the surface of the bonded object.

[0061]

[Table I]

	Antibacterial test [Antibacterial factor: %]								
	Gram-positive bacteria (B- coli)			Gram-negative bacteria (staphylococcus)			Eumycetes (spores of Aspergillus)		
	0 hrs	1 hrs	3 hrs	0 hrs	1 hrs	3 hrs	0 hrs	1 hrs	3 hrs
Appl. Ex. 1	0	98.1	99.9<	0	96.8	99.9<	0	93.5	99.9<
Appl. Ex. 2	0	98.1	99.9<	0	96.8	99.9<	0	93.5	99.9<
Appl. Ex. 3	0	96.5	99.9<	0	97.2	99.9<	0	91.1	99.9<
Appl. Ex. 4	0	96.2	99.9<	0	96.3	99.9<	0	90.2	99.9<
Appl. Ex. 5	0	95.8	99.9<	0	96.5	99.9<	0	92.8	99.9<
Appl. Ex. 6	0	95.4	99.9<	0	95.9	99.9<	0	91.0	99.9<
Appl. Ex. 7	0	96.7	99.9<	0	97.4	99.9<	0	94.4	99.9<
Appl. Ex. 8	0	94.3	99.9<	0	95.7	99.9<	0	92.6	99.9<
Appl. Ex. 9	0	96.0	99.9<	0	97.1	99.9<	0	93.3	99.9<
Comp. Ex. 1	0	96.0	99.9<	0	97.1	99.9<	0	93.3	99.9<
Comp. Ex. 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0062]

[Table II]

	Antibacterial test [Antibacterial factor: %]								
	Gram-positive bacteria (B-colil)			Gram-negative bacteria (staphylococcus)			Eumycetes (spores of Aspergillus)		
	Right after	2 weeks	6 weeks	Right after	2 weeks	6 weeks	Right after	2 weeks	6 weeks
Appl. Ex. 1	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<
Appl. Ex. 2	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<
Appl. Ex. 3	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<
Appl. Ex. 4	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<
Appl. Ex. 5	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<
Appl. Ex. 6	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<
Appl. Ex. 7	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<
Appl. Ex. 8	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<
Appl. Ex. 9	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<
Comp. Ex. 1	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<	99.9<
Comp. Ex. 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0063]

[Table III]

	Adhesive properties test			Moisture resistance test			Water resistance test		
	Tenacity (mm)	Adhesive strength (gf)	Contam- ination of surface of the bonded object	Tenacity (mm)	Adhesive strength (gf)	Contam- ination of surface of the bonded object	Tenacity (mm)	Adhesive strength (gf)	Contam- ination of surface of the bonded object
Appl. Ex. 1	0.1 or below	1030	.DC.	0.1 or below	980	.DC.	0.1 or below	980	.DC.
Appl. Ex. 2	0.1 or below	1100	.DC.	0.1 or below	1000	.DC.	0.1 or below	980	.DC.
Appl. Ex. 3	0.1 or below	980	.DC.	0.1 or below	900	.DC.	0.1 or below	930	.DC.
Appl. Ex. 4	0.1 or below	1050	.DC.	0.1 or below	1100	.DC.	0.1 or below	1020	.DC.
Appl. Ex. 5	0.1 or below	1150	.DC.	0.1 or below	1050	.DC.	0.1 or below	1000	.DC.
Appl. Ex. 6	0.1 or below	900	.DC.	0.1 or below	970	.DC.	0.1 or below	880	.DC.
Appl. Ex. 7	0.1 or below	1000	.DC.	0.1 or below	980	.DC.	0.1 or below	930	.DC.
Appl. Ex. 8	0.1 or below	1200	.DC.	0.1 or below	1130	.DC.	0.1 or below	1060	.DC.
Appl. Ex. 9	0.1 or below	900	.DC.	0.1 or below	920	.DC.	0.1 or below	860	.DC.
Comp. Ex. 1	32 minutes Peeled	1000	X	10 minutes Peeled	600	X	15 minutes Peeled	550	X
Comp. Ex. 2	0.1	920	.DC.	0.1	860	.DC.	0.1	800	.DC.

.DC. [double circle]: Absence of tarnish or glue residue on the surface of the stainless steel sheet.

X: Obvious tarnish or adhesive residue was observed on the surface of the stainless steel sheet.

[0064]

[Effect of the invention] The effect of the pressure-sensitive adhesive having antibacterial action of the present invention is described below.

- (1) Long-lasting and stable high antibacterial action can be achieved against Eumycetes, Gram-positive bacteria, Gram-negative bacteria.
- (2) Excellent moisture resistance and water resistance can be achieved and variation in adhesive properties due to moisture, etc. is insignificant; furthermore, contamination such as glue residue on the bonding object is insignificant. Based on the above-mentioned excellent properties, the pressure-sensitive adhesive having antibacterial action of the present invention can be used effectively for surgical dressing sheets, adhesive mats for dust protection, surgical tapes and first aid adhesive tapes, as well as for standard pressure-sensitive adhesive tape, coating masking tape, pressure-sensitive adhesive sheet for surface protection, dicing tape, carrier tape, electrical insulation tape, packaging tape, polarized film coated with pressure-sensitive adhesive, surface protective film for car windows and plastics, etc.

//Continued from first page//